

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

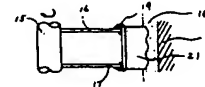
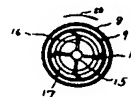
- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

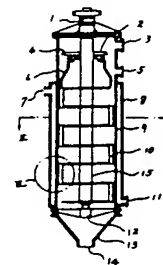
**(54) CENTRIFUGAL THIN FILM EVAPORATOR**

- (11) Kokai No. 53-149170 (43) 1978 (19) JP  
 (21) Appl. No. 52-63364. (22) 1977  
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K.(1) (72) OSAMU MATSUI  
 (52) JPC: 13(7)B111  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. B01D1/22



**PURPOSE:** To plan the improvement of the heat conduction characteristics of the evaporator, by using the moving vanes having the tip at which an irregularity has been formed as the moving vanes of the centrifugal thin film evaporator.

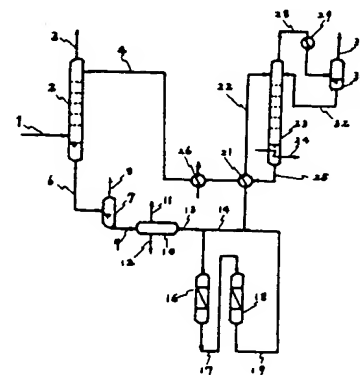
**CONSTITUTION:** In the centrifugal thin film evaporator in which the liquid to be treated which has been introduced through the inlet 5 for the liquid, is distributed in the circumferential direction with the disperser 6 and is being made to flow down on the inner surface of the vessel 9, is formed to thin film by being thrust to the inner surface of the vessel 9 with the vanes 10 equipped to the rotary shaft 15 through the support arms 16, the support rings 17, etc., is concentrated and dried by being heated from the outside of the vessel 9, the moving vanes having the tip at which an irregularity has been formed as showed at the vane 21, are used as the abovementioned vanes. When the vanes having the shape of this sort are used, the thin film of the liquid to be treated having irregular surface is formed and, at the same time, the liquid to be treated of thin film form is agitated with the vanes, so that the efficiency of heat transfer is improved. Besides, when the irregularity of the vanes adjoining each other is formed by shifting mutually the positions of peaks and throughs, the effect of agitation can be raised furthermore.

**(54) REFINING METHOD FOR AQUEOUS AMINE SOLUTION**

- (11) Kokai No. 53-149171 (43) 12.26.1978 (19) JP  
 (21) Appl. No. 52-65117 (22) 6.2.1977  
 (71) CHIYODA KAKO KENSETSU K.K. (72) KAZUO TANAAMI(4)  
 (52) JPC: 13(7)B7;16B120.11  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. B01J1/08, C07C3/28

**PURPOSE:** To prevent economically foaming of aq. amine soln. by adsorption and filtration of the aq. amine soln., which has separated acidic gas from a thermally cracked gas through contact with the cracked gas, by use of basic ion exchange resin so as to refine the soln.

**CONSTITUTION:** Thermally cracked gas 1 having been separated from liq. component through condensation is led to an absorption column 2, where it is contacted with a lean soln. 4. Resulting rich soln. 6 having dissolved acidic gas is decompressed in a gas/liq. separation tank 7 to liberate hydrocarbon gas and is led to a settling and separating tank, where it is separated from water insol. hydrocarbon 11, 12 to form a preferred rich soln. 13. A portion of the rich soln. 13 is separated from water sol. polymers and residual water insol. hydrocarbon while passing through an activated carbon layer 16 and from practically all of the residual water sol. polymers while passing through a basic ion exchange resin layer 18. Rich solns. 14 and 19 are incorporated and steam-treated in a regeneration column 23 to form a lean soln. 25. and are returned to the absorption column 2. Acidic gas liberated is discharged to the outside of the system through a cooler 29, a gas/liq. separator 30. Ion exchange resin having absorbed water sol. polymer is regenerated easily through washing with caustic soda soln.

**(54) POLYHYDROXYETHYL METHACRYLATE TYPE MEMBRANE FOR USE IN ELECTROPHORESIS**

- (11) Kokai No. 53-149176 (43) 12.26.1978 (19) JP  
 (21) Appl. No. 52-64995 (22) 5.31.1977  
 (71) KURARAY K.K. (72) KIYOO SHIMADA(1)  
 (52) JPC: 13(7)D2  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. C25B7/00

**PURPOSE:** To provide an electrophoresis membrane which is described in the title and is excellent in separating performance, hydrophilic property, migration speed, transparency, tailing, electroosmotic property, and is constituted of polymer membrane of porous structure contg. hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as a principal component.

**CONSTITUTION:** A membrane of poly hydroxyethyl methacrylate type (p-HEMA) which is obtained by cast-polymerizing HEMA and its comonomer, which dissolves monomer and does not dissolve polymer, has fine pores. Adjustment of the solvent quantity makes possible formation of a membrane having fine pores connected to each other. Ethylene glycol dimethyl methacrylate, methacrylic acid, acrylic acid, and methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-acrylate are used as the comonomer. Copolymerization by use of 50 or less mol %, pref. 1 - 25 mol % comonomer gives a membrane which is easy to handle.

公開特許公報

昭53—149171

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和53年(1978)12月26日

B 01 J 1/08

1 0 4

13(7) B 7

6639-4G

C 07 C 3/28

16 B 120.11

6785-4H

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭アミン水溶液の浄化方法

⑮特 願 昭52—65117

⑯出 願 昭52(1977)6月2日

⑰発明者 店網和雄

海老名市上今泉5丁目22—25

同 須藤二郎

横浜市保土ヶ谷区権太坂597の2

4

同 鈴木功

⑱発明者 速水清之進

横浜市戸塚区平戸町1536

同 鈴木昭

川崎市中原区木月住吉町1885の

11

⑲出願人 千代田化工建設株式会社

横浜市鶴見区鶴見町1580番地

⑳代理人 弁理士 田丸巖

明 細 書

1 発明の名称

アミン水溶液の浄化方法

2. 特許請求の範囲

(1) アミン類を含有する水溶液を、酸性ガスを含有する熱分解ガスと接触して酸性ガスを分離した後、該アミン水溶液を再生処理して循環使用する方法において、該アミン水溶液を塩基性イオン交換樹脂により吸着透過する工程を含むことを特徴とするアミン含有水溶液の浄化方法。

(2) アミン類を含有する水溶液を、酸性ガスを含有する熱分解ガスと接触して酸性ガスを分離した後、該アミン水溶液を再生処理して循環使用する方法において、該アミン水溶液を塩基性イオン交換樹脂、ならびに活性炭により、夫々吸着透過する工程を含むことを特徴とするアミン含有水溶液の浄化方法。

(3) 活性炭による吸着を行つた後、塩基性イオン交換樹脂による吸着透過を行なう特許請求

の範囲第(2)項記載の方法。

(4) 塩基性イオン交換樹脂が強塩基性イオン交換樹脂であり、かつアミン水溶液がリーニアミン水溶液であり、アミン水溶液の処理温度範囲が40℃～70℃である特許請求の範囲第(1)項あるいは、第(2)項記載の方法。

(5) 塩基性イオン交換樹脂が弱塩基性イオン交換樹脂で、かつアミン水溶液がリツチアミン水溶液であり、アミン水溶液の処理温度範囲が40℃～75℃である特許請求の範囲第(1)項あるいは、第(2)項記載の方法。

(6) アミン水溶液が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンおよびジグリコールアミン、トリグリコールアミン、から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液である特許請求の範囲第(1)、(2)、(4)、あるいは(5)項記載の方法。

(7) 分解ガス中にプロペジエン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエンから選ばれ

るジエン類；メチルアセチレン，ビニルアセチレンから選ばれるアセチレン類；エチレン，プロピレン，およびブチンから選ばれるモノオレフィン類から選ばれる少くとも1種と、酸性ガスが硫化水素，炭酸ガスおよびメルカプタン類の少くとも1種を含むガスである特許請求の範囲第(1)，(2)，(4)あるいは(5)項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

この発明はアミン水溶液の処理、そしてさらに詳細にはアミン水溶液から発泡性物質を除去する方法に関する。

ガス化学工業において、炭酸ガス及び硫化水素等のいわゆる酸性ガスをプロセスガスから分離する工程はガス製造工程の中でも、重要な工程の一つであり、したがって、目的に応じて、各種の酸性ガス除去プロセスが実用化されている。

炭化水素からオレフィン類を製造するための熱分解においては、分解ガスには飽和炭化水素

あるいはエチレン，プロピレン，及び水素等の主成分に伴なつて、アセチレン，イソブレン，プロパジエン，ブタジエン，及びシクロペンタジエン等の如き重合性の高い副成分及び二硫化炭素，硫化水素，硫化カルバニル及び二硫化炭素の様な酸性ガスが含有されている。分解ガスの精製には一般には、先づ分解ガスを冷却し、液成分を分離し、さらに適当な圧力まで圧縮した後、これをアミン水溶液の如き適当な溶液と吸収塔で接触させることにより、酸性ガスを除去する方法が行われている。酸性ガスの除去に用いられリッチアミン水溶液は吸収塔から回収して、再生塔へ送り、そこで水蒸気再生により水溶液から酸性ガスを追い出し、実質的に中性ガスを含有しない、リーンアミン水溶液として再び吸収塔へ循環使用している。

アミン水溶液による酸性ガスの吸収法、いわゆるアミン吸収法は、その安全性、経済性、及び運転性が優れているために、熱分解プロセスに広く応用されたプロセスであり、特にアルカ

ノールアミン水溶液が一般に用いられている。しかしながらこの方法の欠陥として吸収塔及び再生塔における泡立ちが原因によるフラッディングの現象が時々現われることがある。装置内の多少の泡立ちは正常運転中でも起り得ることであり、運転上特に問題ないが、発生した泡が安定しており、その量が異常に多くなると、フラッディングを起し吸収液がプロセスガスに異常に伴伴してしまうために、ガス処理量の低下を余儀なくされる。したがって泡立ちを防止あるいは抑制する技術はアミン吸収法の重要な要素である。

一方ガス化学工業の進歩にともない、炭化水素類の熱分解についても大きな変化がもたらされ、飽和炭化水素、エチレン，プロピレン，水素等と共にアセチレン，イソブレン，プロパジエン，あるいはシクロペンタジエン等の重合性の大きい成分にともなつて多量の酸性ガスを含有する熱分解ガスが出現した。このためこれら易重合性ガス類と酸性ガスとの反応による泡立ち

現象がにわかにグロースアップされるに至つた。このことはこのような現象に基づく泡立ちによる運転事故の突例が最近多数報告されていることから了解し得るところである。

勿論、泡立ち現象はそのものは従来からみられ、重合性ガスを含んでいなくても固形異物たとえば硫化鉄懸濁物，液状炭化水素，有機酸，界面活性剤，薬品類およびアミン自身の劣化等によつても起るといわれていたが、それらは現在問題としているものより遙かに軽度のものではあつた。

従来、易重合性ガス含有量の少ないアミン水溶液における軽度の泡立ちに対しても、各種の技術が提案されている。これらの技術を大きく分類すれば、一つは原因物質の除去を目的としたものであり、他は、泡立ち抑制剤の使用により、原因物質が存在しても運転を可能ならしめる技術である。前者に属するものは、たとえば固形分を除去するための機械的フィルターやケーソン土プレコートフィルターがあり、液状炭

化水素類を除去するために、比重差で分離する沈降分離、炭化水素類及び脂肪酸等を吸着除去する活性炭再生法、あるいは蒸留精製による再生法があり、後者に属するものは、たとえばアルコールやシリコンの泡立ち抑制剤がある。

後者に属するものの一つとしてアミン水溶液中の原因物質の濃度をある制限値以下に抑えるために、アミン溶液の一部を系から抜き出しその量と同量の新規の水溶液を系へ投入すると云う操作もしばしば行なわれているが、これは直接的なアミン水溶液の損失となり、また腐アミン水溶液をさらに無公害化処理しなければならず、望ましい方法とは云えない。

また泡立ちの原因物質は、しばしば装置すなわち塔槽類及び熱交換器類の汚れあるいは閉塞をもたらしこともある。

したがって、溶液の損失をとらぬ方法や、泡立ち抑制剤の使用による方法よりも、原因物質を除去する方法が本質的に望ましい方法と云うことができる。

工夫がなされている。また蒸留再生と活性炭再生を組合せて用いることもしばしば行われている。

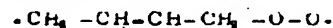
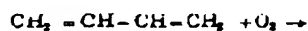
熱分解ガスから酸性ガスを分離する場合には、前述の如く、<sup>溶液中に</sup>溶解したガスから重合物を生成することが認められているが、この重合物は大別して2種類あり1つは、たとえばブタジエンのようなジエン炭化水素が重合して生成した重合物であり他の1つは例えば硫化水素とブタジエンとから生成された水溶性重合物等である。前者は疎水性の物質であり、活性炭に比較的容易に吸着することができるが、後者は骨格に硫黄原子の比較的多い重合物と骨格に硫黄原子の比較的多い重合物の混合物と考えられ、これらは共に水溶性でありながら、活性炭に吸着可能な重合物と吸着困難な重合物の混合物となつている。

硫化水素とブタジエンにより生成した重合物は次の様な反応機構により重合が進行すると考えられる。

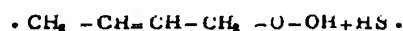
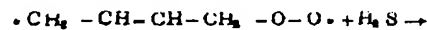
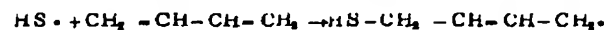
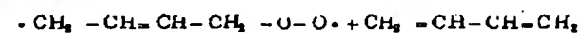
アミン水溶液の循環使用においてその再生方法として従来行われている方法に蒸留法ならびに活性炭による吸着法がある。例えばモノエタノールアミン(MEA)はその沸点が低いために、常圧蒸留法による再生が通常行われている。またMEAと共に酸性ガス吸収溶剤としてしばしば使用されているジエタノールアミン(DEA)は、沸点が高いこと、分解温度が低いこと等のため常圧蒸留法が採用できず、活性炭による吸着法が採用されている。

蒸留において、沸点が高く分解温度が低いものには減圧蒸留により処理することも一応考えられるが、溶液中の比較的高沸点の物質までが一括に蒸留されるため適当でない。また活性炭法については、実際に多くの化学工場で採用されているが熱分解によるオレフィン製造プロセスの場合には活性炭の吸着能力は必ずしも充分ではないために、たとえば特許公報49-27844のように、芳香族油の添加等により、汚れを抑制し、また泡立ちを抑制する方法など、各種の

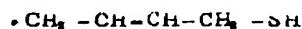
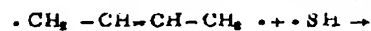
即ちまず、酸化剤の存在によりラジカルが発生し、



次に付加反応や引き抜き反応によりラジカルの移動がある。



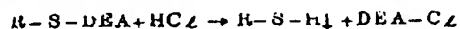
最後にラジカルの停止反応がある。



以上のごとくポリマーが容易に生成するが、ブタジエンと硫化水素のみであつても、同様のポリマーが容易に生成する。

骨格の中に硫黄分が多い重合物はサルファーポリマーと云われるが、これは塩酸等を用いて

水溶液のpHを下げれば、たとえば  $\text{pH}=1$  にすれば、沈澱させることができる。これは次の様な反応によつて親水性であるDEAが重合体から除かれる為である。



(ここでRはアルキル基である。)

したがつて原理的に、水溶性重合物を炭水性に変化させることは不可能ではないが、通常のアミン水溶液はそのpHがリーン溶液で  $\text{pH}=12$  であり、リンナ溶液で  $\text{pH}=9$  であるために、水溶性重合物をpH調整により沈澱させる考え方は実面的でない。

次に泡立ちの現象について考えてみると、泡立ちが起ると云うことは、実は起泡力と泡自身の安定度により表現されると云われ、さらに細分化すると動的な表面張力、動的な弾力、表面張性及び表面粘性が重要な要素であると云われている。

しかしながら、工業装置における泡立ち問題は実質的に原因不明の場合が殆んどであり対応

的に解決されていることが多いと云われている。これは泡立ちの現象が、原因物質濃度がわずかに数ppmでも生ずることと、工業装置におけるアミン水溶液中の微量成分の分析が困難であるために、泡立ちの原因を明確に把握することが困難なことによる。

泡立ち理論によれば、純物質では泡立ち現象が生じない。また、実験室で試薬から調製したDEA20%水溶液では実質的に泡立ち現象はない。このほか泡立ちについては溶液の表面の諸性質が、大きく影響を与えることが知られており、溶質の界面活性、表面張性、および表面粘性がそれらのうち最も大きなものと考えられている。このためアミン溶液に吸着されている成分の種類、量により極めて複雑な機構により起泡が起るものと想像される。この為、表面粘性の大きな物質が吸着されているような場合には、それが微量であつても、単独、もしくは相利効果をもたらし、泡の安定化に大きな影響を与えることがある。

以上の様な考察に基づいて、発明者らは、熱分解ガスからアミン水溶液により酸性ガスを吸収する場合の泡立ちを防止する方法として、原因物質を除去する方法、すなわちアミン水溶液中の不純物質を塩基性イオン交換樹脂により吸着し通することにより、泡立ちを防止することを発見した。

従来活性炭層で吸着不可能または困難な、水溶性重合物を含むアミン水溶液を塩基性イオン交換樹脂の充填層に通過させることにより、水溶性重合物をイオン交換樹脂中に吸着させる方法である。

イオン交換樹脂は従来水中の不純物の除去に広く用いられているが比較的高価であり、しかも水溶液中に本発明の対象とするようなアミン類のような有機物質が存在するときには使用しないのが、当業界の常識となつてゐるが、発明者らの研究の結果、アミン水溶液の泡立ちの原因となる物質が水溶性重合物で、しかも界面活性を有し分子内のアニオン基が多ければ多いほ

ど水溶性が大きくなるとの研究結果に基づき従来の常識と反するイオン交換樹脂による再生法の採用を決定したものである。その結果は、発明者らの予期した効果を遙かに上まわる脱泡処理ができ、しかも極めて経済的な処理がなし得たものであり、当業界に画期的な改良をもたらしたものである。

更に本発明の方法が活性炭による吸着法との併用方法により互に他を補充する極めて高効率の処理法となし得たことは特筆すべきものである。即ち活性炭による吸着は主として非イオン性物質に有効に働き、それに反してイオン交換樹脂が活性炭では吸着困難なアニオン性物質に有効に働くことによる。

発泡の原因物質と考えられている重合物はアニオン基を分子内に持つており、この対イオンとしてアミンが存在する状態では水溶性であり、しかも分子内のアニオン基が多くなるほど水溶性が大きくなる傾向を有するが、アミン水溶液中には常にこれらが共存しておりイオン化した

重合物のみならず非イオン性物質も併せて吸着除去することにより更に脱酸効果をあげることが得たものである。活性炭との併用による方法では、イオン交換樹脂が活性炭の数倍の価格であるために、先づ活性炭により吸着処理し、イオン交換樹脂に与える負荷を減少しておくことが望ましい方法といえる。

本発明の対象とするアミン水溶液に用いるアミン類には、第1、第2、ならびに第3アミン類およびモノ、ジならびにトリアミン類、およびこれらの誘導体が含まれる。即ち、ヘキシルアミン、ジプロピルアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリアミノプロパン等の如き脂肪族炭化水素アミン；モノ、ジ、およびトリエタノールアミン、ジヒドロキシジプロピルアミン、ジエチルアミノエチルアルコール等の如きヒドロキシ脂肪族炭化水素アミン類；ベンジルアミン、フェニルエチルアミン等の如きアラルキルアミン類；シクロヘキシルアミン、シクロペンジルアミン

等の如き脂環式アミン類である。これらアミン類のうち常圧水蒸気蒸留が適用できなような高沸点アミン類に対し本発明の方法は特に有効である。

アミン水溶液は通常酸性ガス吸収工程と、再生処理工程との間を循環して使用しており、酸性ガスを吸収した後のpH=約9のアミン水溶液をリッチアミン水溶液（以下リッチ溶液という）と、再生処理後のpH=約12のアミン水溶液をリーナミン水溶液（以下リーン溶液という）と呼んで区別している。リッチ溶液に含まれている重合物の方がリーン溶液に含まれている重合物よりポリマー作用が強く、活性炭等により重合物を吸着させるにはリッチ溶液を処理するのが望ましいが、反面リッチ溶液には作業上危険な硫化水素ガスが含まれているため、吸着能力を犠牲にしてリーン溶液を処理しているのが現状である。

本発明の目的に使用し得るイオン交換樹脂は弱塩基性、あるいは強塩基性のイオン交換樹脂

である。塩基性イオン交換樹脂、特に強塩基性イオン交換樹脂はpH0~14の広範囲の領域にわたって強い吸着能を有するため、吸着能力を犠牲にせずしかも安全なリーン溶液側で処理できることは工業的に極めて有利である。また強塩基性イオン交換樹脂は、イオン交換する対象物が炭酸、炭化水素のような弱酸に対しても強く結合して交換吸着する性質があり、リーン溶液の吸着、昇温に極めて有効に働く。勿論作業の安全性の管理を十分に行つた上での実施であればリッチ溶液側で処理しても吸着性能上は何等差支えない。強塩基イオン交換樹脂を用いた吸着反応においては、溶液の温度は常温~120℃特に40~70℃の範囲が最も望ましい。温度が40℃以下では、冷却水の消費が過大になり、また70℃以上では、イオン交換樹脂の劣化の恐れがある。

弱塩基性イオン交換樹脂は、炭酸および硫化水素に対する吸着能力は微弱であり、ほとんど示さずまたpHの小さな領域において吸着能力を發揮する性質があるため、作業の安

全管理を十分に行つた上でリッチ水溶液側で再生処理を行うことが望ましい。その際の処理温度はリーン水溶液側で行う場合と同じでよく常温~120℃、特に40~75℃が望ましい。アミン水溶液を塩基性イオン交換樹脂充填層に通水する運転条件は圧力は常圧~30kg/cm<sup>2</sup>であり、温度は常温~120℃であるが、低温、低圧であることが、望ましい。さらに

空塔速度(LHSV) 10~60 Hr<sup>-1</sup>

線速度(LV) 0.5~5 cm/sec

層高 1m~3m

であることが望ましい。

塩基性イオン交換樹脂充填層へのアミン水溶液通水量のアミン水溶液全循環量に対する割合は熱分解ガス、アミン水溶液及び装置等の特性により水溶性ポリマーの生成率が変化するために、単純には決定できないが、その生成率に応じて5~50%の過水が望ましくアミン水溶液全循環量を通水する必要は必ずしもない。

アミン吸収装置の主要機器は通常吸収塔、再

生塔、フラフシユドラム、沈降分離槽、熱交換器、冷却器、加熱器、ポンプ、リクレーム及びフィルター等により成り立っているが、これらの多様な配列と塩基性イオン交換樹脂充填層との組合せ、特にフィルターの場合、機械的フィルター、ケーソー土プレコートフィルター及び活性炭充填層とイオン交換樹脂との多様な組合せが考えうるが工業的に最も安全でしかも経済的な塩基性イオン交換樹脂層の位置は、常温のリーソ液ラインで、しかも活性炭充填層の下流が望ましい。イオン交換樹脂は上記の様に充填層として使用するのが一般的であるが、交換能力を向上させる為に、粉状の樹脂をプレコートタイプのフィルターに積層させる方法あるいは、アミン水溶液流中へ混合させて、沈降分離する方法も可能である。

またアミン吸収装置において、プロセスガスにより、アミン水溶液から泡沫を発生させて、泡沫分離法により泡沫を分離させて、泡沫中に濃縮された界面活性物質を塩基性イオン交換樹脂

脂に通水通過することにより除去する方法も考えうる。

イオン交換樹脂は、吸着される物質が低分子化合物の場合には樹脂全体が有効に利用されるが、吸着される物質が本発明の場合のように比較的高分子化合物の場合には、樹脂の表面あるいは、表面に近い層のみがイオン交換について有効に働き樹脂全体のイオン交換能力一杯に樹脂を利用するには、特殊の形態による接触を考慮する必要がある。例えば粉状の樹脂をプレコートタイプのフィルターに積層させるか粉状のままアミン水溶液流中に混合させ沈降分離する方法によつて処理することができる。

かように水溶性ポリマーを吸着した塩基性イオン交換樹脂の再生は、まず、樹脂層をアミン水溶液から、純水に置換したのち、数多〜20多のカ性ソーダ水溶液あるいはカ性カリ水溶液の当量内至2倍当量を順流または逆流にて洗浄することにより容易に再生することができる。さらに、この再生操作より生じた弱アルカリ溶

液は、非水溶性化合物あるいは、および、水溶性化合物を吸着した活性炭を再生することができる。また、再生用のアルカリ溶液として、オレフィン製造装置のカ性ソーダ洗浄塔の廃ソーダも使用しうる。

本発明に係わる方法が通用できるプロセスは内熱式または外熱式のオレフィンガス製造、水素化脱硫プロセス、重質炭化素の水蒸気分解プロセス、ピスプレーキングプロセス、コークプロセス等である。

次に図面により本発明を更に詳細に説明する。第1図はイオン交換塔がリッチ溶液側に設置された例である。液成分を冷却により凝縮分離された熱分解ガス1はアミン吸収塔2の下部へ導入される。リーソ液4はアミン吸収塔2の上部へ導入され、塔内のたとえば棚段上でガス1とリーソ液が混合され、ガス中の酸性ガスが溶液中へ溶解する結果、リーソ液4はリッチ溶液6となつて塔下部から気液分離槽7へ送られる。酸性ガスを除去されたガス3は塔上部か

ら出て行き、次の工程へ送られる。

気液分離槽7では、吸収塔圧力より減圧することにより物理的に溶解した、炭化水素ガス8を放散させた後、リッチ溶液9は沈降分離槽10へ送られて、同伴した非水溶性液状炭化水素11及び12を分離して、予備精製されたリッチ溶液13となり、その一部溶液15が活性炭充填層16へ送られ、活性炭に吸着可能な水溶性ポリマーと残留している非水溶性炭化水素を吸着除去されたイオン交換樹脂充填層18へ送られる。溶液中に残留した水溶性ポリマーを実質的にすべてイオン交換樹脂により吸着除去されたリッチ溶液19は予備精製されたリッチ溶液の一部14と合わされて、熱交換器21を通過して昇温されたのち再生塔23の上部へ送られる。

再生塔25では水蒸気発生器24により発生した水蒸気により、リッチ溶液中の酸性ガスは放散されてリッチ溶液22はリーソ液25となり再生塔下部より送り出される。一方放散された酸性ガスは水蒸気と共に再生塔上部から出



て、冷却器29へ入り、水蒸気を凝縮した後共に気液分離器30へ送られて、酸性ガス31は気液分離器30の上部より、系外へ送られる。その時凝縮した水32は再生塔上部へ送られる。リーン溶液25は熱交換器21へ送られ、リッチ溶液と間接に熱交換した後、さらに冷却器26により冷却されてリーン溶液4となり、再び吸収塔2へ供給される。

第2図は、イオン交換塔がリーン溶液側に設けられた例であり他の工程は全て第1図と同じである。

第1図及び第2図の題意に因する操作条件を示すと次の通りである。

図	第1図	第2図
吸収塔2 塔頂温度(℃) 塔底温度(℃) 圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	45 60 20	45 55 10
イオン交換塔18 温度(℃) 圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	60 7	45 2
再生塔23 塔頂温度(℃) 塔底温度(℃) 圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	105 120 0.5	105 120 0.5
アミン水溶液4の濃縮と組成	ジエタノールアミン 20%水溶液	モノエタノールアミン 5%水溶液

次に本発明の処理方法を実施例により説明する。

#### 実施例1

オレフィン類を製造するための熱分解工程で使用され活性炭処理された、水溶性重合体500 ppmを含有するリーンDEA 20%水溶液 pH12 各100 mlに、強塩基性、弱塩基性、ならびに強酸性イオン交換樹脂粉末を夫々加え十分攪拌した後樹脂を分離し、溶液中の水溶性重合体濃度を測定した。

重合体濃度は処理液に夫々塩酸を加え pH1に調整し白濁を生ぜしめ白濁沈殿物を過濾秤量した。結果を下記に示す。

	処理に用いたイオン交換樹脂			無処理
	強塩基性	弱塩基性	強酸性	
重合体濃度(ppm)	0	296	510	504
pH1における白濁度	透明	薄く白濁	白濁	白濁

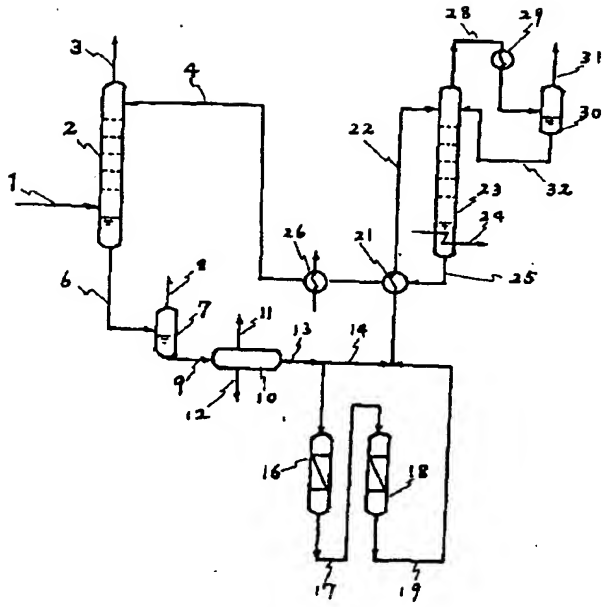
#### 実施例2

実施例1における強塩基性イオン交換樹脂で処理したリーンDEA 20%水溶液を径54 mm高さ300 mm炭数2段の精製塔の塔頂から流下し、下部より窒素ガスを線速度0.2m/secで吹込み泡立ちを調べたところ、未処理液に25 cmの泡立ちが認められたのに比べ、処理液では全く泡立ちが認められなかった。

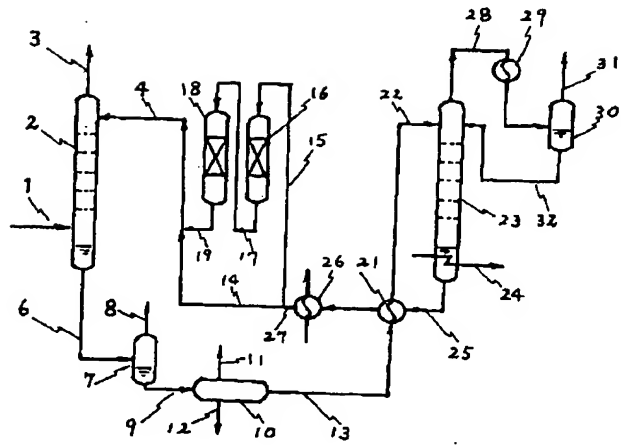
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明に係るアミン水溶液の浄化の工程の夫々一態様を示す図であり、第1図はリッチアミン水溶液を処理する場合、第2図はリーンアミン水溶液を処理する場合のフローシートを示したものである。図において16は活性炭充填層、18はイオン交換樹脂充填層、25はアミン水溶液の水蒸気による再生塔ならびに2はアミン吸収塔を夫々示す。

特許出願人 千代田化工建設株式会社  
代理人 弁護士 田 丸 敏



第1図



第2図

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和52年特許願第 14117 号(特開昭  
53-149171 号 昭和53年12月26日  
発行公開特許公報 53-14917 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	識別 記号	庁内整理番号
B01D 1/00		6789 4D
11 B01D 1/14	108	6789 4D
19/02		7149 4D

手 続 補 正 書(自発)

昭和54年12月28日

特許庁長官 川 原 龍 雄 殿

1. 事件の表示 特願昭52-65117
2. 発明の名称 アミン水溶液の浄化方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出人  
(328)千代田化工建設株式会社

4. 代理人  
東京都港区西新橋1-18-6 富士ビル  
(5985)弁護士 田 丸 謙  
電話03-502-1526(代)
5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な  
説明の欄ならびに図面

6. 補正の内容  
(1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。  
(2) 明細書第4頁下から10行の「行われてい

- 1 -

る。」の後に次の文を加入する。

「アミン水溶液は通常酸性ガス吸収工程と、  
再生処理工程との間を循環しており、酸性ガ  
スを吸収した後のpH=約9のアミン水溶液  
をリッチアミン水溶液(以下リッチ溶液と  
いう)と、再生処理後のpH=約12のアミ  
ン水溶液をリーンアミン水溶液(以下リー  
ン溶液という)と呼んで区別している。」

- (3) 同第4頁下から9行の「アミン水」を削除  
する。
- (4) 同第4頁下から6行の「アミン水」を削除  
する。
- (5) 同第8頁3行~4行の「モノエタノールア  
ミン(MEA)は」を「アミンとしてモノエタノ  
ールアミン(MEA)を用いる場合には」と訂  
正する。
- (6) 同第8頁7行の「(DEA)は」を「(DEA)  
では」と訂正する。
- (7) 同第8頁下から3行の「特許公報49-  
27844」を「特公昭49-27844号

公報の明細書に記載されたように」と訂正す  
る。

- (8) 同第9頁下から5行~下から4行の「なつ  
ている。」の後に次の文を加入する。  
「また、リッチ溶液に含まれている重合物の  
方が、リーン溶液に含まれている重合物よ  
りポリマー作用が強く、活性成分により重  
合物を吸着させるにはリッチ溶液を処理す  
るのが望ましいが、反面リッチ溶液には、  
作業上危険な硫化水素ガスが含まれている  
ため、吸着能力を犠牲にしてリーン溶液を  
処理しているのが現状である。」
- (9) 同第12頁下から5行の「想像される、」  
を「想像される。」と訂正する。
- (10) 同第14頁3行の「結果は、」を「結果、」  
と訂正する。
- (11) 同第14頁下から2行の「有するが、」を  
「有する。」と訂正する。
- (12) 同第14頁最終行の「これらが共存してか  
り」を「水溶性の重合物と非水溶性の重合物

- 3 -

- 2 -

とが共存しており、これらのうち水溶性の重合物のみを除去することによつて脱色目的をほとんど達することができるが」と訂正する。

- 03 同第 15 頁 2 行～3 行の「あげることを待た」を「より確実なものとなることが出来た」と訂正する。
- 04 同第 16 頁 5 行～下から 3 行の「アミン水溶液は…現状である。」を削除する。
- 05 同第 18 頁第 1 行の「リツナ水溶液」を「リツナ溶液」と訂正する。
- 06 同第 18 頁 3 行の「リーン水溶液」を「リーン溶液」と訂正する。
- 07 同第 20 頁下から 3 行の「内函」を「乃至」と訂正する。
- 08 同第 21 頁下から 8 行の「液成分を」を「液成分が」と訂正する。
- 09 同第 22 頁 2 行の「圧力より」を「圧力以下に」と訂正する。
- 10 同第 23 頁 5 行の「リーン溶液」を「リ

ン溶液」と訂正する。

- 11 同第 23 頁 6 行の「間接」の後に「的」を加入する。
- 12 同第 23 頁 12 行の「操業条件」の後に「の一例」を加入する。
- 13 同第 26 頁 6 行の「未処理液」を「無処理液ならびに強酸性イオン交換樹脂で処理した液」と訂正する。
- 14 同第 26 頁 7 行の「処理液」を「強塩基性ならびに弱塩基性イオン交換樹脂による処理液」と訂正する。
- 15 図面（第 1 図）を別紙の通り訂正する。

## 7. 添付書類の目録

図 面（第 1 図） 1 通

- 4 -

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 熱分離カスに含まれている酸性ガスの分離に使用したアミン類を含有する水溶液の再生処理工程に、塩基性イオン交換樹脂による吸着伊過処理を含むことを特徴とするアミン含有水溶液の浄化方法。
- (2) アミン水溶液を、蒸留とイオン交換樹脂による吸着伊過との組合せにより処理する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (3) アミン水溶液を、活性炭、ならびにイオン交換樹脂による吸着伊過の組合せにより処理する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (4) アミン水溶液を、蒸留と活性炭ならびにイオン交換樹脂による吸着伊過の組合せで処理する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (5) 活性炭ならびに塩基性イオン交換樹脂による吸着伊過処理を、活性炭による吸着を先行する特許請求の範囲第(3)項あるいは(4)項記載の方法。
- (6) 塩基性イオン交換樹脂が強塩基性イオン交

換樹脂であり、かつアミン水溶液がリーンアミン水溶液であり、アミン水溶液の処理温度範囲が 40℃～70℃である特許請求の範囲第(1)、(2)、(3)、(4)あるいは(5)項記載の方法。

- (7) 塩基性イオン交換樹脂が弱塩基性イオン交換樹脂で、且つアミン水溶液がリツナアミン水溶液であり、アミン水溶液の処理温度範囲が 40℃～75℃である特許請求の範囲第(1)、(2)、(3)、(4)あるいは(5)項記載の方法。
- (8) アミン水溶液が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンおよびジグリコールアミン、トリグリコールアミンから選ばれた少くとも 1 種を含む水溶液である特許請求の範囲第(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)あるいは(7)項記載の方法。
- (9) 分離ガス中にプロパジエン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエンから選ばれるジエン類；メチルアセチレン、ビニルアセチレンから選ばれるアセチレン類；エチレン、

- 1 -

- 2 -

プロピレン、およびブテンから選ばれるモノオレフィン類から選ばれる少くとも1種と、  
 酸性ガスが硫化水素、炭酸ガスおよびメルカ  
 プタン類の少くとも1種を含むガスである特  
 許請求の範囲第(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)ある  
 いは(7)項記載の方法。

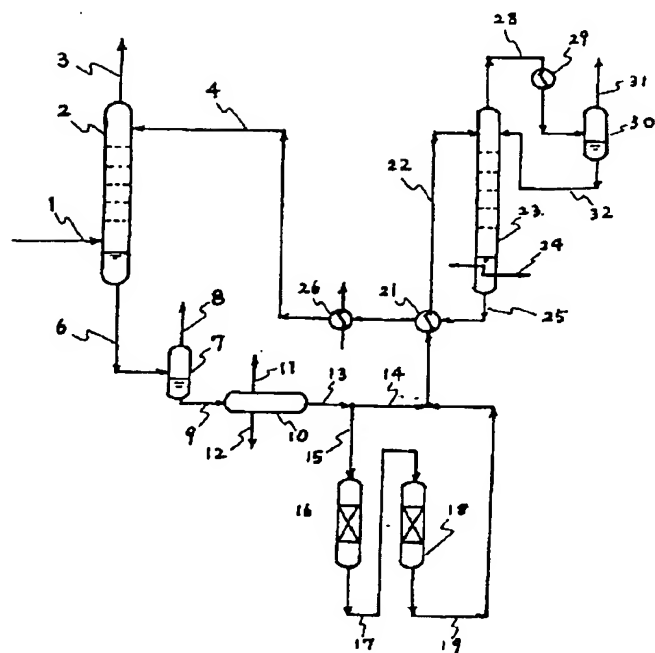


図1